

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 759 546**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **97 01960**

⑤① Int Cl⁸ : A 01 N 37/02, A 61 K 7/075 // (A 01 N 37/02, 35:02,
31:02)

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.02.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.08.98 Bulletin 98/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOCIETE D'ETUDES DE RECHER-
CHES DE TRAVAUX D ORGANISATION ET DE GES-
TION SERTO — FR.

⑦② Inventeur(s) : JUVIN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CAPRI.

COURTESY COPY

⑤④ COMPOSITION INSECTICIDE UTILISABLE COMME PRODUIT PHARMACEUTIQUE ET COSMETIQUE.

⑤⑦ Composition insecticide, en particulier utilisable com-
me shampoing pour la destruction des poux de la tête et
des lentes, comportant de l'acide acétique et un extrait
d'une essence de plante, caractérisée en ce que l'extrait
d'essence de plante est du citronnellol ou du citronnellal ou
de l'acétate de citronnelyl dans la proportion de 0, 5 à 10%.
Avantageusement, la composition comporte un agent
mouillant, tel que le lauryl ether sulfate de sodium et du chlo-
nure de sodium et en outre du camphre à raison de 0 à 5%.

FR 2 759 546 - A1



BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne les compositions insecticides, notamment pour détruire les parasites de l'homme. L'invention concerne, en particulier, les compositions utilisables pour la destruction des poux et des
5 lentes.

Il est connu par le brevet français n°. 2 371 190 du 28 novembre 1976 (GB-1 593 601 du 22 novembre 1977) des complexes insectifuges comportant un agent mouillant, un acide, tel que l'acide acétique, pour avoir un pH assez bas,
10 et une huile essentielle telle que la citronnelle, et éventuellement du camphre.

Ces produits se sont montrés efficaces, en particulier, comme shampoings pour l'élimination des poux et des lentes, et l'on a pu montrer que les trois premiers constituants
15 forment une synergie remarquable.

L'emploi des huiles essentielles naturelles (girofle, lavande, menthe poivrée, origan, tilleul, romarin, genévrier, citron, citronnelle, thym, datura stramonium, pyrethre, cannelle, etc.) présente cependant un
20 inconvénient, à l'égard de la réglementation actuelle, car il n'est pas possible d'indiquer la composition même approximative du produit commercialisé. Une huile essentielle comme la citronnelle comporte plusieurs dizaines de constituants, environ 80, et les proportions peuvent
25 varier d'un échantillon à l'autre. Il n'est pas possible de préciser la totalité des constituants, ni les proportions de chacun.

Différentes études ont été réalisées jusqu'ici pour approfondir les connaissances relatives aux huiles
30 essentielles de plantes.

Dans la revue "Plantes médicinales, et Phytothérapie", 1989, tome XXIII, n°. 2, pages 95-108, R. Gauthier, A. Agoumi et M. Gourai publient une étude sur l'activité contre les poux de la tête d'extraits de myrthe, et notamment
35 l'action des terpenes légers (a-pinène, b-pinène, camphène, limonène, cinéole), des alcools (linalol, a-terpineol,

myrtenol, nerol, géraniol) et des esters (linalyle, terpinyle, myrtenyle, geranyle). La conclusion de cette étude est que les extraits volatils repoussent les poux, et que les produits à l'état gazeux deviennent très efficaces.

5 La mortalité des poux serait due au cineole et à l'a-pinène.

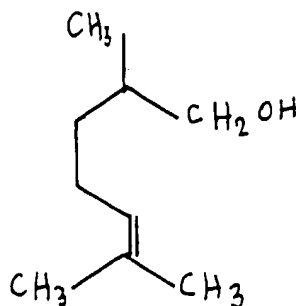
En partant de la supposition que beaucoup de ces constituants avaient probablement peu d'action, sinon pas du tout, l'inventeur a entrepris des recherches et des expérimentations en vue de déterminer quels pouvaient être
10 ceux des constituants qui conféraient au produit ses propriétés remarquables.

La chromatographie en phase gazeuse a permis de connaître les compositions des huiles essentielles.

La revue "Analyst", octobre 1984, volume 109 divulgue
15 des monographies de sept huiles essentielles (citronnelle, clou de girofle, baie de genièvre, citron pressé, tilleul, muscade des Indes, et poivre noir). "Application of Gas-Liquid Chromatography to the analysis of Essential Oils".

La revue "Perfumer and Flavorist", volume 2,
20 février/mars 1977 indique les compositions de différentes essences de citronnelle (Ceylan, Java).

Les principaux composants de l'essence de citronnelle sont le citronnellal, le géraniol et le citronnellol. Les formules et les références de ces produits sont données dans
25 le Merck Index. Rappelons pour mémoire la formule du citronnellol :



Les études faites jusqu'à ce jour ont montré pour ces produits un certain pouvoir insectifuge (insect repellent).

Conformément à la présente invention, on a trouvé que le citronnellol et le citronnellal possédaient un grand pouvoir
5 insecticide et permettaient de fabriquer des lotions et des shampooings.

Les études et recherches effectuées conformément à la présente invention ont montré que citronnellol et citronnellal, en combinaison avec l'acide acétique,
10 développaient un pouvoir insecticide contre certains insectes dont les poux de tête et les autres espèces de poux parasites de l'homme. Ce pouvoir est amélioré en présence d'un agent mouillant, de même qu'en présence de camphre.

Il est probable que le citronnellol et le citronnellal
15 réagissent avec l'acide acétique pour former de l'acétate de citronnellyl dans une réaction d'esterification en équilibre.

L'étude de l'acétate de citronnellyle a montré que ce produit avait également une action insecticide, ce qui
20 semble intéressant puisque sa présence est constante dans l'association acide acétique - citronnellol, quoique la teneur maximum notée reste faible.

Par ailleurs, des essais de formulation du citronnellol et du citronnellal avec des solvants dérivés de paraffine
25 et, en particulier, de l'Isopar M ont mis en évidence une action complémentaire à celle de ces solvants, comparable à l'action insecticide obtenue dans des solutions de Perméthrine et Malathion dans l'Isopar M.

Différentes compositions ont été préparées pour procéder
30 à des essais comparatifs. Les compositions étudiées comportaient soit pour les shampooings un agent mouillant (lauryl éther sulfate de sodium) et du chlorure de sodium pour donner au mélange une certaine viscosité, soit pour les lotions une solution de citronnellol et de citronnellal dans
35 l'Isopar M.

Le citronnellol peut être extrait d'essences naturelles. Il peut être fabriqué à partir du citronnellal, produit qui se trouve à raison de 38 à 42 % dans l'essence de citronnelle, alors que le citronnellol ne se trouve qu'à
 5 raison de 8 à 12 %. Il peut aussi être fabriqué à partir de produits organiques communs, comme le menthène.

Le brevet américain US-3 025 730 décrit un procédé de fabrication du citronnellol par synthèse, à partir de matériaux facilement disponibles et bon marché.

10 Le Bulletin Chem. Soc. Jpn., 62, 3779-3782 (1989) décrit des réactions d'hydrogénation régiosélective d'alcools non saturés avec utilisation de catalyseurs platine-alumine modifiés par l'acide carboxylique. En particulier, il est possible d'hydrogéner du géraniol pour le transformer en
 15 citronnellol.

Des essais comparatifs ont été effectués. On a préparé les compositions suivantes :

20	A/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Camphre	0,76%
		HE de citronnelle	0,76%
		Cl Na	4,87%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
25		Eau q.s.p.	100%
	B/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Camphre	0,76%
		Géraniol	0,76%
30		Cl Na	4,87%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
		Eau q.s.p.	100%

5	C/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Camphre	0,76%
		Citronnellol	0,76%
		Cl Na	4,87%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
		Eau q.s.p.	100%
10	C'/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Citronnellal	10%
		Cl Na	4,85%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
		Eau q.s.p.	100%
15	D/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Camphre	0,76%
		Cl Na	4,87%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
		Eau q.s.p.	100%
20	E/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Camphre	0,76%
		Acétate de citronnellyl	0,76%
		Cl Na	4,87%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
25		Eau q.s.p.	100%
30	F/	Acide acétique à 80%	4,56%
		Camphre	0,76%
		Acétate de citronnellyl	0,76%
		Citronnellol	0,76%
		Cl Na	4,87%
		Lauryl Ether Sulfate de Sodium (Texapon)	36,55%
		Eau q.s.p.	100%

G/	Lotion I	
	Citronnellol	2%
	Solvant Isopar M	98%

5	H/	Lotion II	
		Citronnellol	10%
		Solvant Isopar M	98%

Les lotions sont préparées avec 1 à 10% de Citronnellol
10 ou de Citronnellal avec le complément en Isopar M ou un
autre solvant.

La formule A est celle d'un shampoing classique vendu
dans le commerce sous la marque YSOL. Il contient de l'huile
essentielle de citronnelle en association avec l'acide
15 acétique et un agent mouillant.

Dans la formule B, l'essence de citronnelle est
remplacée par du Géraniol, dans la formule C par du
Citronnellol et dans la formule C' par du Citronnellal. La
formule D ne contient ni citronnelle ni principe extrait de
20 citronnelle.

Dans la formule E, la citronnelle du shampoing a été
remplacée par de l'acétate de citronnellyle, et dans la
formule F, on a introduit du citronnellol et de l'acétate de
citronnellyle.

25 L'essai est mené sur des poux adultes de *P. humanus*,
élevés en laboratoire (souche d'élevage, Laboratoire
d'Hydrologie, Environnement, Chimie Bio-organique, Section
Pesticide de Tours). Ces poux sont nourris sur des lapins
Albinos blancs de 3 à 4 kg (exclusivement réservés à
30 l'alimentation sanguine des poux). Les poux adultes et les
lentes en dehors de leur mise en contact au cours du repas
quotidien avec le lapin, sont maintenus à l'étuve à 29°C et
70-80% d'humidité relative.

Méthode :

- Verser chacun des produits à tester dans une boîte de Petri.
 - Immerger à l'aide d'une pince les tissus porteurs de
5 poux et de lentes dans le produit, les retirer au bout
de 3 minutes et les déposer dans une autre boîte de
Petri sèche pendant 15 minutes.
 - Après ce temps d'action, récupérer les tissus et les
tremper dans un récipient d'eau courante.
 - 10 - Déposer les tissus sur du papier filtre pendant 15
minutes.
 - En parallèle, des lots témoins sont simplement plongés
dans de l'eau courante, séchés sur papier filtre pendant
15 minutes et mis en observation.
 - 15 - Les tissus sont repris et placés dans des boîtes de
Petri à la température de la pièce, soit 21°C.
 - Les observations sont faites à 30 minutes et 24 heures
après l'opération.
- 20 Les résultats effectués sur des colonies de 10, 15 ou 30
poux sont rassemblés sur le tableau suivant (V = vivant,
KD = knock down, M = mort) :

		T0			T + 30 minutes			T+24 heures		
		V	KD	M	V	KD	M	V	KD	M
25	A	10	0	0	1	9	0	1	0	9
	B	10	0	0	10	0	0	8	0	2
	Témoin	10	0	0	10	0	0	10	0	0
30	C	30	0	0	0	30	0	0	0	30
	D	30	0	0	3	27	0	21	0	9
	E	15	0	0	0	15	0	0	0	15
	F	15	0	0	0	15	0	0	0	15
	G	15	0	0	0	15	0	0	0	15
35	H	15	0	0	0	15	0	0	0	15
	C'	30	0	0	0	30	0	0	0	30

Ces essais confirment l'action importante de l'huile essentielle de citronnelle dans l'échantillon A. L'échantillon B contenant du géraniol est inefficace. Les échantillons C et C' contenant du citronnellal et du citronnellol sont les plus efficaces. L'échantillon D ne contenant aucune essence est peu efficace. On note seulement une légère action due au camphre et à l'acide acétique. Enfin, l'échantillon F, avec citronnellol et acétate de citronnellyl est efficace, ainsi que les échantillons G et H avec Isopar M.

Essais cliniques.

Afin de vérifier les résultats obtenus in vitro, une étude ouverte a été pratiquée sur trois groupes de dix enfants dans plusieurs écoles.

Les formules suivantes ont été appliquées à raison de deux traitements à 7 jours d'intervalle.

20	R 201 Shampoing	
	. Acide acétique	3,85%
	. Huile essentielle de citronnelle	0,74%
	. Camphre	0,76%
	. Texapon	36,5%
25	. Chlorure de sodium	3,85%
	. Eau q.s.	100 ml
	R 202 Shampoing	
	. Acide acétique	3%
30	. Citronnellol	2%
	. Texapon	36,5%
	. Chlorure de sodium	3,85%
	. Eau q.s.	100 ml

R 203 Lotion

. Citronnellol	5%
. Isopar M	95%

5 Pour cette formule, un shampoing a été fait 10 heures après le traitement.

Après deux traitements à J0 et J7, les contrôles à J14 ont montré qu'un seul pou vivant se trouvait sur l'un des enfants traités avec la formule R 201, mais aucun sur les
10 enfants traités avec les formules R 202 et R 203.

Des jeunes poux morts ont été retrouvés sur les enfants traités avec la formule R 201, mais non dans les formules R 202 et R 203, montrant ainsi que ces deux formules ont une meilleure efficacité lenticide que la formule R 201.

15 La tolérance a été excellente avec les formules R 201, R 202 et R 203.

Revendications :

1.- Utilisation des composés de la famille citronnellol, citronnellal et acétate de citronnellyl dans les compositions insecticides.

2.- Composition insecticide selon la revendication 1, en particulier utilisable comme shampoing pour la destruction des poux de la tête et des lentes, comportant de l'acide acétique et un extrait d'une essence de plante, caractérisée en ce que l'extrait d'essence de plante est du citronnellol ou du citronnellal ou de l'acétate de citronnellyl dans la proportion de 0,5 à 10% pour l'ensemble des composés de la famille.

3.- Composition selon la revendication 2, comportant un agent mouillant, tel que le lauryl ether sulfate de sodium et du chlorure de sodium.

4.- Composition selon la revendication 2 ou la revendication 3, comportant en outre du camphre à raison de 0 à 5%.

5.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant les proportions suivantes, avec l'un ou l'autre des principes actifs :

	Acide acétique à 80%	1 à 6 %
	Camphre	0 à 5 %
	Acétate de citronnellyl	0 à 5 %
25	Citronnellol ou Citronnellal	0,5 à 10 %
	Chlorure de sodium	0 à 6 %
	Agent mouillant	10 à 40 %
	Eau q.s.p.	100 %

6.- Composition selon la revendication 1, comportant de 1 à 10% des composés de ladite famille et 99 à 90% d'un solvant.

7.- Composition selon la revendication 6, dans laquelle le solvant est Isopar M.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 540771
FR 9701960

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE 39 01 341 A (DETIA FREYBERG GMBH) 19 juillet 1990 * le document entier* ---	1-4,6,7
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-213153 XP002044859 KURITA WATER IND LTD : "Control agent against harmful insects, microorganisms and fungi-contg. citronellal, 1-perillaldehyde and myrtenal" * abrégé * & JP 02 142 703 A ---	1-4,6
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-213158 XP002044860 KURITA WATER IND LTD: "Agricultural product control compsn.- for slow release long last ing control on insect pests and pathogens " * abrégé * & JP 02 142 709 A ---	1-4,6
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-182422 XP002044861 TAIYO KAGAKU KK: "Adhesive compsn. having moth-proofing and antimicrobial effects-contg. hinoki oil, used for mfg. building materials and packaging materials" * abrégé * & JP 03 111 477 A ---	1-4,6
-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
29 octobre 1997		Fort, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

2759546

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 540771
FR 9701960

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	BIOLOGICAL ABSTRACTS, vol. 96, Philadelphia, PA, US; abstract no. 574092, RANAWEERA: "Mosquito-larvicidal activity of some Sri Lankan plants" XP002044857 * abrégé * & JOURNAL OF THE NATIONAL SCIENCE COUNCIL OF SRI LANKA, vol. 24, no. 2, 1996, pages 63-69, ---	1-4,6
X	BIOLOGICAL ABSTRACTS, vol. 92, Philadelphia, PA, US; abstract no. 47080, LALE: "The biological effects of three essential oils on Callosobruchus-Maculatus F. Coleoptera Bruchidae " XP002044858 & J.AFR. ZOOLOGY, vol. 105, no. 5, 1991, pages 357-362, ---	1-4,6
X,D	FR 2 371 190 A (SERTO) 16 juin 1978 *le document entier* -----	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		COURTESY COPY
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
29 octobre 1997		Fort, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.